

Helsinki 29.04.98

PCT/FI 98 / 00329

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T

REC'D 02 JUN 1998
WIPO PCT



Hakija
Applicant

NESTE OY
Espoo

Patentihakemus nro
Patent application no

971549

Tekemispäivä
Filing date

11.04.97

Kansainvälinen luokka
International class

C 07H

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät polyoli- ja kompleksiesterit"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja tiivistelmästä.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and abstract originally filed with the Finnish Patent Office.

Satu Vasenius

Satu Vasenius
jaostopäällikkö

PRIORITY DOCUMENT

Maksu 245,- mk
Fee 245,- FIM

Osoite: Arkadiankatu 6 A
Address: P.O.Box 1160
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Puhelin: 09 6939 500
Telephone: + 358 9 6939 500

Telefax: 09 6939 5204
Telefax: + 358 9 6939 5204

22

Etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa käytettävät polyoli- ja kompleksies-terit

Esillä oleva keksintö koskee patenttivaatimuksen 1 mukaista jäähdytysnestekostumusta.

5 Tällainen koostumus sisältää yleensä kloorittoman fluorihiilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen,

Keksintö koskee myös patenttivaatimuksen 12 mukaisia kompleksiesteritä sekä näiden käyttöä voiteluaineina.

10

Polyoliesterityyppisten voiteluaineiden kehitys on viime aikoina ollut nopeaa, mikä johtuu useilla sovellutusaloilla tapahtuvasta kehityksestä. Näitä tuotteita voidaan käyttää sellaisenaan perusvoiteluaineena esimerkiksi lentokone- ja kaasuturbiinimoottoreissa tai seoksena hiilivetypohjaisten voiteluaineiden kanssa, biohajoavina hydrauliöljyinä, kompressorioröljyinä, metallien työstö-öljyinä sekä erityisesti fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa liukoiseena voiteluainekomponenttina jäähdytyskompressoreissa niiden suotuisien liukoisuus-ominaisuksien ja hyvän teknisen stabilisuuden johdosta.

15

Jäähdytysnesteiden kanssa on ehdotettu käytettäviksi yleisesti mm. neopentyliglykolin ja pentaerytritolin estereitä. Vaikka näillä tunnetuilla estereillä on periaatteessa hyvät voiteluaineominaisuudet, niiden liukoisuus kloorittomaan fluorihiilivetyihin on useimmiten vain tyydyttävä. Tästä syystä ne kaikki eivät toimi riittävän hyvin juuri fluorattuja hiilivetyjä sisältävissä jäähdytysnestekostumuksissa.

20

25 Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tunnettuihin ratkaisuihin liittyvät epä-kohdat ja saada aikaan uudenlaisia polyoli- ja kompleksiesteritä, joita voidaan käyttää etenkin fluorattujen jäähdytysnesteiden kanssa voiteluaineina. Keksinnön tarkoituksena on edelleen saada aikaan uudenlaisia estereitä, jotka soveltuvat yleisesti voiteluaineiden perus-öljyiksi.

30

Keksintö perustuu siihen havaintoon, että 2-etyyli-1,3-propandiolin polyoli- tai kompleksiesterit, joilla on hyvät voiteluaineominaisuudet, liukenevat myös hyvin tai erittäin hyvin

fluorattuihin jäähytysnesteisiin ja ne soveltuват siksi käytettäviksi tällaisiä jäähytysnesteitä sisältävissä jäähytysaineeseoksissa. Etenkin voiteluaineina käytetään polyoli- tai kompleksiesterit, jotka on valmistettu BEPD:stä (2-etyyli-1,3-propandioli) joko selaisenaan tai BEPD:n ja jonkin toisen polyolin seoksesta sekä yksiarvoisesta karboksyylhaposta tai tämän anhydridistä tai yksiarvoisen ja kaksiarvoisen karboksyylihapon seoksesta (kompleksiesterit).

Täsmällisemmin sanottuna keksinnön mukaiselle jäähytysaineekostumukselle on pääasiallisesti tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 1 tunnusmerkkiosassa.

10 BEPD:n kompleksiesterit ovat uusia ja käyttökelpoisia voiteluöljyjen perusöljyinä. Uusille estereille on tunnusomaista se, mikä on esitetty patenttivaatimuksen 12 tunnusmerkkiosassa.

15 Keksinnön avulla saavutetaan huomattavia etuja. Niinpä, kuten edellä todettiin, BEPD:n estereillä on hyvä voiteluaineominaisuudet sekä hyvä liukoisuus jäähytysnesteinä käytetyihin HFC-yhdisteisiin. Kyseisten öljyjen perusraaka-aineet voidaan tuottaa taloudellisesti edullisella okso-prosessilla (hydroformulointi). Öljyjen ominaisuuksia voidaan helposti modifioida käyttö-kohteen mukaan vaihtelemalla joko esterien polyolien suhdetta (BEPD:n määrä voi olla 100 - 5 mol-% polyolin kokonaismäärästä), esteröivää karboksyylihappoa ja/tai esteröivien karboksyylihappojen keskinäistä suhdetta. Käyttämällä haaroittuneita hiilivetyjä voidaan liukoisuutta parantaa ja käyttämällä kaksiarvoisia happoja voidaan viskositeettia nostaa.

25 Keksintöä ryhdytään seuraavassa lähemmin tarkastelemaan yksityiskohtaisen selostuksen ja muutaman sovellutusesimerkin avulla.

Esillä olevat esterit käsittevät 2-etyyli-1,3-propandiolin polyoli- tai kompleksiesterit. "Polyoliestereillä" tarkoitetaan tällöin estereitä, joiden esteröivä karboksyyliryhmä on yksiarvoinen happo tai tämän anhydridi. "Kompleksiesterit" ovat puolestaan ne esterit, joissa ainakin osa esteröivistä karboksyylihapoista on kaksiarvoisia. Tavallisesti näiden happojen molemmat karboksyyliryhmät reagoivat alkoholien kanssa, jolloin saadaan

oligomeerisiä esteriyhdisteitä, jotka sisältävät kaksi alkoholitähettä ja yhden karboksylihappotähteen. Kompleksiesteriin luetaan myös ne esterit, joiden karboksylihappotähteen muodostaa hydroksihapot, joissa on läsnä sekä hydroksyyliryhmä että karboksylihapporyhmä. Karboksyyliryhmä reagoi tällöin esim. polyolin kanssa ja hydroksyyliryhmä jonkin toisen karboksylihapon karboksyyliryhmän kanssa.

“Polyoli” tarkoittaa yhdistettä, jossa on ainakin kaksi hydroksyyliryhmää. Keksinnön mukaan BEPD voidaan esteröidä yhdessä jonkin toisen polyolin kanssa, joista esimerkteinä voidaan mainita NPG (neopentylyliglykoli), HPHP (hydroksipivalyylihydroksipivalatti), ETHD (2-etyyli-1,3-hexandioli), TMP (trimetylolipropaan), TME (trimetylolietaani), PE (pentaerytritol), TMPD (2,2,4-trimetylpentadioli) ja CHDM (1,4-dimetyloli-sykloheksaani). Näistä polyoleista kemiallisesti ja teknisesti stabiilit polyolit, joiden 2-hiilessä ei ole vetyä tai jotka ovat (steerisesti) vahvasti estyneitä, kuten NPG, ETHD ja CHDM, ovat erityisen edullisia.

BEPD:n moolisuhde mahdollisesti läsnä olevaan toiseen polyoliin on 5 : 95...100 : 0. Edullisesti keksinnön mukaisissa esteriseoksissa BEPD muodostaa suurimman osan esteri- ja polyolitähteestä, erityisen edullisesti sen osuus on 0,5...1.

BEPD tai BEPD:n ja jonkin toisen polyolin seos esteröidään lineaarisella tai haaroittuneella $C_4 - C_{18}$ karboksylihapolla tai tämän anhydridillä. Esimerkkeinä alifaattisista, lineaarisista tai haaroittuneista, tyydytetyistä tai tyydyttämättömistä C_4-C_{18} -karboksylihapoista, joita voidaan käyttää BEPD:n esterien valmistukseen voidaan mainita seuraavat:

- tyydytetyt, lineaariset C_4-C_{18} -karboksylihapot, butaanihappo (voihappo), pentaanihappo (valeriaanahappo), heksaanihappo (kapronihappo), heptaaanihappo, oktaaanihappo (kapryylihappo), dekaaanihappo (kapriinihappo), dodekaaanihappo (lauriinihappo) ja heksadekaaanihappo (palmitiinihappo) sekä näiden seokset,
- tyydytetyt, haaroittuneet C_4-C_{16} -karboksylihapot: 2-etyyliheksaanihappo, iso-nonaanihappo ja 3,5,5-trimetyyliheksaanihappo;
- tyydyttämättömät, lineaariset C_4-C_{18} -karboksylihapot: 3-buteenihappo (vinyylietikkahappo);
- tyydyttämättömät, haaroittuneet C_4-C_{18} -karboksylihapot.

Sekaestereissä eri lineaaristen ja haaroittuneiden karboksylihappojen suhteet voivat vaihdella laajalla alueella. Tyypillisesti lineaarista (lineaarisia) karboksylihappoja on 1 - 100 mol-% karboksylihappojen määrästä, edullisesti noin 10 - 90 mol-%. Haaroittuneita karboksylihappoja on vastaavasti 99 - 1 mol-%, edullisesti noin 90 - 10 mol-%. Etenkin on mahdollista valmistaa polyoliesterit, jotka sisältävät 10...50 mol-% ainakin yhtä lineaarista karboksylihappoa ja 90 - 50 mol-% haaroittunutta karboksylihappoa.

Valmistettaessa BEPD:n polyoliesterit valitaan sopivimmin esteröiviksi karboksylihappoiksi 4 - 14 hiiliatomia sisältävät lineaariset tai haaroittuneet hapot, joista esimerkkinä voidaan mainita oktaani-, 2-etyyliheksaani- ja lauriinihappo.

Esteröivistä hydroksihapoista voidaan mainita seuraavat: hydroksipivaalihappo (HPAA), maitohappo, sitruunahappo ja dimetylolipropionihappo (DMPA).

Edellisten lisäksi esteröivänä karboksylihappona voidaan käyttää kaksiemäksistä karboksylihappoa, kuten oksalihappo, malonihappo, dimetyylimalonihappo, meripihkahappo, glutaarihappo, adipiinihappo, pimeliinihappo, suberiinihappo tai atselaniinihappo. Voidaan myös käyttää syklistä anhydridiä, kuten meripihkahappoanhydridiä tai sen alkyylijohdannaisesta, tai trimellitiinianhydridistä. Myös aromaattiset anhydridit, kuten ftaalihappoanhydridi, ovat pienissä määrisissä mahdollisia.

Polyolien esterointiaste on 50 - 100 %, edullisesti mahdollisimman korkea, ainakin noin 90 %. Kompleksiesteressä yksi- ja kaksiemäksisten karboksylihappojen suhde on 25 50 : 50...95 : 5.

BEPD:n tai BEPD:n ja ainakin yhden toisen polyolin estereistä/sekaestereistä/kompleksiesteristä voidaan valmistaa jäähdytysnestekostumuksia. Nämä sisältävät jäähdytysaineena kloorittoman fluorihilivedyn. Esimerkkinä koostumusten hiilivetykomponentista mainitakoon seuraavat: fluorihilivety 134 (1,1,2,2-tetrafluorietaani), fluorihilivety 134a, fluorihilivety 143 (1,1,2-trifluorietaani), fluorihilivety 143a (1,1,1-trifluorietaani), fluorihilivety 152 (1,2-difluorietaani) tai fluorihilivety 152a (1,1-difluorietaani). Näistä yhdisteistä

fluorihiilivetyä 134a pidetään yleensä edullisena. Fluorihiilivetyjen seoksia voidaan myös käyttää. Näistä esimerkkeinä mainittakoon fluorihiilivetyseos 407 (hiilivetyjen 32, 125 ja 134a seos) ja fluorihiilivetyseos 410 (hiilivetyjen 32 ja 125 seos).

5 Käyttökohteen mukaan esteriltä vaadittava ISO-standardin mukainen viskositeetti vaihtelee välillä 5 ja 200 cSt (40 °C). Alhaisia (5 - 10) ja keskisuuria (22 - 32) viskositeettejä tarvitaan esim. jäärkaapeissa ja muissa pienehköissä jäähdytyslaitteissa. Korkean viskositeetin (46 - 68) sovelluksia tarvitaan esim. ilmastoinnin jäähdytyslaitteissa ja erittäin korkeaa viskositeettiä tarvitaan suurissa laitteistoissa.

10 Kuten alussa jo todettiin, voidaan valmistettavien esterien viskositeetti saada halutuksi valitsemalla sopivasti esteröivät karboksylyihappokomponentit ja/tai lisäämällä jotain toista polyolia BEPD:n sekä. Niinpä tavanomaisilla lineaarisilla ja haaroittuneilla karboksylyihapoilla (C_8 - C_{12}) saadaan estereitä, joiden viskositeetit ovat noin 15 - 22 cSt 40 °C:ssa. Viskositteet ovat noin 100 ja jähmepisteet alle -40 °C. Nämä sopivat etenkin pienehköihin jäähdytyslaitteisiin. Lisäämällä haaroittuneen karboksylyihapon osuutta saadaan esterien liuokoisuus kasvamaan. Tuomalla esteröintiin kaksiarvoisen karboksylyihappo ja etenkin käytämällä sitä yhdessä lineaaristen ja haaroittuneiden happojen kanssa saadaan tuotteen viskositeetti kasvamaan. Sekoittamalla BEPD jonkin toisen polyolin kanssa ennen esteröintiä voidaan esterin viskositeettiä vielä entisestä kasvattaa ilman, että liuokoisuus huononee. Viskositteti noussee tällöin jopa korkean viskositeetin alueella.

Esimerkkeinä erityisen edullisista estereistä voidaan mainita seuraavat:

25 BEPD:n polyoliesterit, jotka sisältävät 30 - 60 mol-% lineaarista karboksylyihappoa ja 70 - 40 mol-% haaroittunutta karboksylyihappoa;

BEPD:n kompleksiesterit, jotka sisältävät 1 - 10 mol-% kaksiemäksistä karboksylyihappoa ja 90 - 99 mol-% lineaarista ja/tai haaroittunutta yksiarvoista karboksylyihappoa; sekä

30 BEPD:n ja NPG:n kompleksiesterit, jotka sisältävät 4 - 30 mol-% kaksiemäksistä karboksylyihappoa ja 96 - 70 mol-% lineaarista ja/tai haaroittunutta yksiarvoista karboksylyihappoa.

Kuten yllä todettiin ovat BEPD:n kompleksiesterit kuten myös BEPD:n ja jonkin toisen polyoli seoksen kompleksiesterit ovat jo sellaisinaan uusia tuotteita, joita voidaan käyttää voiteluaineekoostumuksissa eri tarkoituksia varten. Esterit toimivat näiden koostumusten perusöljyinä, jolloin koostumuksissa käytetään tavallisesti lisääineita (0 - 20 paino-%),
 5 joiden tehtävänä on modifioida koostumuksia niin, että ne soveltuват paremmin eri käyttötarkoituksiin. Niinpä ne soveltuват jäähdynestekoopostumusten lisäksi kaikkiin johdannossa mainittuihin voiteluainesovelluksiin.

Esimerkkinä tyypillisistä lisääineista mainittakoon seuraavat: antioksidantit, kulumisenes-
 10 toaineet, detergentit, vaahdonestoaineet ja korroosionsuoja-aineet.

Sopivista antioksidanteista voidaan mainita fenolit, kuten 2,6-di-t-butyli-4-metyylifenoli ja 4,4'-metyyleeni-bis(2,6-di-t-butylifenoli); aromaattiset amiinit, kuten p,p-dioxylyfenyyliamini, mono-oktyylidifyliamini, fenotiatsiini, 3,7-dioxylyfenotiatsiini, fenyli-1-naftyliamini, fenyli-2-naftyliamini, alkyylifenyli-1-naftalamiinit ja alkyylifenyli-2-naftalamiinit, sekä rikkipitoiset yhdisteet, kuten ditiofosfaatit, fosfiitit, sulfidit ja ditiometallisuolet, kuten bentsotiatzoli, tina-dialkyliditiofosfaatit ja sinkki-diaryyliditiofosfaatit.
 15

Sopivia kulumisenestoaineista ovat esim. fosfaatit, fosfaattiesterit, fosfiitit, tiofosfiitit,
 20 kuten sinkki-dialkyliditiofosfaatit, sinkki-diaryyliditiofosfaatit, trikresyylifosfaatit, klooratut vahat, faktisoidut rasvat ja olefiinit, kuten tiolipropionihipappoesterit, dialkylisulfidit, dibentsyylisulfidit, dialkylpolysulfidit, alkyylimerkaptaanit, dibentsentiofeenit ja 2,2'-ditiobis(netsotiatzoli); orgaaniset lyijy-yhdisteet, rasvahapot, molybdeenikompleksit, kuten molybdeenisulfidi, halogeenisubstituoidut orgaaniset piiyhdisteet, boraatit ja halogenisubstituoidut fosforiyhdisteet.
 25

Esimerkkinä sopivista detergenteistä mainittakoon sulfonaatit, aromaattiset sulfoniapot, jotka on substituoitu alkyyleillä, joilla on pitkä ketju, fosfonaatit, tiofosfonaatit, fenolaatit, alkyylifenolien metallisuolat sekä alkyylisulfidit.
 30

Tyypillisiä vaahdonestoaineita ovat silikoniöljyt, esim. dimetyylipolysiloksaanit, ja organosilikaatit, kuten dietyylisilikaatit.

Korroosionestoaineiden esimerkkejä ovat orgaaniset hapot, amiinit, fosfaatit, alkoholit, sulfonaatit ja fosfiitit.

Keksinnön mukaiset esteri valmistetaan tavanomaisella esteröintireaktiolla, jossa polyoli tai polyolien seos saatetaan reagoimaan hapon, happoanhydridin tai näiden seoksen kanssa. Keksinnön kannalta sopivia esteröintikatalyytteja ovat erilaiset hapot, kuten rikkihappo, suolahappo, p-tolueenisulfonihappo, butyylitinaatti, tinaoksidi jne. Erityisen sopivaksi keksinnön kannalta on osoittautunut tinaoksidi-katalyytti.

- 10 Reaktiovaiheessa polyoli tai polyolien seos saatetaan reagoimaan happokomponenttien kanssa käytämällä happenlimäärää (0 - 10 mooli-%), edullisesti noin 0,1 - 5 mooli-%, erityisen edullisesti noin 1 mooli-%. Reaktiolämpötila on 150 - 230 °C, edullisesti 170 - 220 °C ja erityisen edullisesti noin 190 - 210 °C.
- 15 Esteröinti voidaan suorittaa panos- tai puolipanosreaktiolla esimerkiksi siten, että loput haposta lisätään myöhemmin. Tyypillisimmillään esteröinti suoritetaan sulatilassa, mutta hiilivetytyppisen väliaineen, kuten tolueenin tai ksyleenin, käyttö on mahdollista. Tuote neutraloidaan ja pestään. Esterituotteen puhtausaste on edullisesti yli 85 %, etenkin yli 90 % ja esterin happenluku on sopivimmin alle 0,1 mg KOH/g.
- 20 Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä. Ne eivät kuitenkaan rajoita keksinnön suoja- ja piiriä.

Esimerkki 1

25 Esterien liukoisuuden määritys

Liukoisuus fluorattuihin hiilivetyihin määritetään seuraavasti: 1 ml testattavaa esteriä mitataan koeputkeen ja suljetaan korkki. Koeputki asetetaan kylmähautteeseen -30 °C:n lämpötilaan. Kun koeputken ja esterin lämpötila on asettunut -30 °C (noin 5 minuutin kuluttua), fluorattua jäähdytysainetta, kuten R-134a, lisätään siten, että seoksen kokonaistilavuus on 10 ml.

Esteri-kylmääinenseoksen annetaan seistä hauteessa -30 °C:n lämpötilassa mahdollisesti välillä kevyesti sekoittaen. Noin 15 minuutin kuluttua seosta tarkastellaan silmämäärisesti ja havainnoidaan, onko seos yhdessä vai kahdessa faasissa. Mikäli esteri ja jäähdytys muodostavat yhden faasin, esteri liukenee täysin jäähdytsaineeseen. Mikäli seoksessa on 5 kaksi faasia, esteri on joko osittain tai täysin liukematon jäähdytsaineeseen.

Esimerkki 2

BEPD:n esterien valmistus

10 BEPD:n esterien valmistusta on kuvattu seuraavassa käyttämällä BEPD:n ja lauriinhapon ja 2-EHA:n esteriä esimerkkinä.

Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: BEPD 30 g, lauriinihappo 37,5 g ja 2-EHA 27,5 g. Katalyytinä käytettiin 0,16 g tinaoksidia. Esteröinti suoritettiin sekoiptaen ja typettäen reaktioseosta noin 210 °C:ssa. Reaktio oli edennyt loppuun 7 tunnista.

Reaktioseoksesta neutraloitiin happoylimääät 2,3 g:lla kiinteää natriumkarbonaattia. Natriumkarbonaatin lisäksi reaktioseokseen lisättiin 0,3 g suodatinapuainetta. Neutralointi suoritettiin 210 °C:ssa ja se kesti 5,5 tuntia. Reaktioseos jäähdytettiin noin 100 °C:een, ja natriumkarbonaatti ja tinaokside poistettiin tuotteesta suodattamalla. Lopuksi tuote kuivattiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin.

25 BEPD:stä valmistettiin muiden lineaaristen ja haarautuneiden alifaattisten happojen este-reitä vaihtelemalla sopivasti reaktio-olosuhteita. Tulokset on kerätty taulukkoon 1.

Taulukko 1. BEPD:n polyoliesterit

Näyte	Polyoli (mol-%)	Happo (mol-%)	$X_{40^\circ\text{C}}$ (cSt)	$X_{100^\circ\text{C}}$ (cSt)	VI	JP (°C)	Liukoisuus R-134a:han	
5	1	BEPD(100)	C12(50) 2-EHA (50)	19,5	4,1	108	-39	Hyvä
	2	BEPD (100)	C12(40) 2-EHA (60)	19,8	4,0	97	-48	Hyvä
	3	BEPD (100)	C12(30) 2-EHA (70)	20,0	4,1	99	-57	Hyvä
	4	BEPD (100)	C12(20) 2-EHA(80)	17,5	3,6	74	-57	Hyvä
	5	BEPD (100)	C12(10) 2-EHA(90)	21,3	4,1	82	-57	Hyvä
	6	BEPD (100)	C12(40) C8(10) 2-EHA(50)					Hyvä

10

2-EHA = 2-Etyyliheksaanihappo

C8 = Oktaanihappo

C12 = Lauriinihappo

15

Esimerkki 3

BEPD:n kompleksiesterien valmistus

20 BEPD:n kompleksiesterien valmistusta kuvataan käyttämällä BEPD:n 2-EHA:n ja adipiinihapon esteriä esimerkkinä.

Raaka-aineet punnittiin lasikolviin seuraavan ohjeen mukaan: BEPD 27,0 g, 2-EHA 44,6 g ja adipiinihappo 2,4 g. Katalyyttinä käytettiin 0,11 g tinaoksidia. Esteröinti suoritettiin sekoittaen ja typettäen reaktioseosta noin 200 °C:ssa. Reaktio oli edennyt loppuun 7 tunnis-
25 sa.

Reaktioseoksesta neutraloitiin happyylimäärät 1,9 g:llä kiinteää natriumkarbonaattia.

Natriumkarbonaatin lisäksi reaktioseokseen lisättiin 0,2 g suodatinapuainetta. Neutralointi

suoritettiin noin 200 °C:ssa ja se kesti 5 tuntia. Natriumkarbonaatti ja tinaoksidi poistettiin tuotteesta suodattamalla. Lopuksi tuote kuivattiin natriumsulfaatilla ja suodatettiin.

Muita kompleksiestereitä valmistettiin sopivasti olosuhteita muuttamalla. Tulokset on kerätty taulukkoon 2.

Taulukko 2. BEPD:n kompleksiesterit

Näyte	Polyoli (mol-%)	Happo (mol-%)	$x_{40^\circ\text{C}}$	$x_{100^\circ\text{C}}$	VI	JP(°C)	Liukoisuus R-134a:han	
11	BEPD(100)	2-EHA (95) AA (5)	20,6	3,8	44	-48	Hyvä	
12	BEPD(100)	C12(38) 2-EHA (58) AA (4)	27,6	5,2	117	-48	Hyvä	
13	BEPD(100)	C12 (48) 2-EHA (48) AA (4)	25,6	5,0	112	-42	Hyvä	
14	BEPD(100)	C5 (95) AA (5)	8,9	2,4	83	-66	Erinomai- nen	
15	15	BEPD(100)	C12 (50) 2-EHA (40)	36,5	6,4	128	-42	Hyvä
16	BEPD(100)	C12 (47) C8 (47) AA (3) DMMA (3)	17,7	4,0	129	-45	Hyvä	
17	BEPD(100)	C12 () DMMA ()						
18	BEPD(100)	C12 () TMA ()						

- 20 AA = Adipiinihappo
 DMMA = Dimetyylimalonihappo
 C5 = Pentaanihappo
 C8 = Oktaanihappo
 2-EHA = 2-Etyyliheksaanihappo
 C12 = Lauriinihappo

25

TMA = Trimellitiinianhydridi

Esimerkki 4

5 BEPD:n polyoli/kompleksiesterien valmistus

Esimerkin 3 menetelmää noudattaen valmistettiin BEPD:n ja eräiden muiden polyolien muodostamien seosten kompleksiesterit. Tulokset on esitetty taulukossa 3.

10 Taulukko 3. BEPD:n polyoli/kompleksi-esterit

Näyte	Polyoli (mol-%)	Happo (mol-%)	$x_{40^\circ\text{C}}$ (cSt)	$x_{100^\circ\text{C}}$ (cSt)	VI	JP (°C)	Liukoisuus R-134a:han	
21	BEPD (90) NPG (10)	C12 (45) 2-EHA (45) AA (10)	40,6	6,0	90	-42	Hyvä	
22	BEPD (50) NPG (50)	C12 (21) Ci-9 (43) Ci-4 (18) Meripihka-happo (18)	34,9	5,6	107	-48	Hyvä	
15	23	BEPD (50) ETHD (50)	C12 (95)	23,8	5,1	146	-37	Hyvä
	24	BEPD (50) ETHD (50)	2-EHA (929)	20,3	3,8	58	-49	Hyvä

Patenttivaatimuksset:

1. Jäähdytysaineeseos, joka käsittää kloorittoman fluorihiilivetypohjaisen jäähdytysaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen, tunnettu siitä, että polyoliesteri käsittää 2-etyyli-1,3-propandiolin esterin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen jäähdytysaineeseos, tunnettu siitä, että voiteluaine sisältää ainakin yhden toisen polyolin esterin.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen jäähdytysaineeseos, tunnettu siitä, että voiteluaineen toisen polyoliesterin polyolitähde on peräisin neopentyyliglykolista, hydroksipivalyylihydroksipivalaatista, 2-etyyli-1,3-heksandiolista, trimetylolipropaanista, trimetylolitaanista, pentaerytritolista tai 2,2,4-trimethylpentadiolista.
- 15 4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineeseos, tunnettu siitä, että voiteluaineen 2-etyyli-1,3-propandiolin ja toisen polyolin moolisuhde on 5 : 95... 99 : 1, edullisesti noin 50 : 50...95 : 5.
- 20 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineeseos, tunnettu siitä, että polyoliesterin karboksylyihappotähde on peräisin lineaarisesta tai haaroittuneesta C₄...C₁₈-karboksylyihaposta tai tämän anhydridistä, tai se on peräisin lineaaristen tai haaroittuneiden C₄...C₁₈-karboksylyihappojen tai näiden anhydridien seoksesta.
- 25 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen jäähdytysaineeseos, tunnettu siitä, että karboksylyihappotähde on peräisin 2-etyyliheksaanihaposta, oktaanihaposta ja/tai lauriinihaposta.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen jäähdytysaineeseos, tunnettu siitä, että esterin karboksylyihappotähde on peräisin yksi- ja kaksiemäksisten karboksylyihappojen seoksesta.
- 30 8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen jäähdytysaineeseos, tunnettu siitä, että yksiарвoinen karboksylyihappotähde on peräisin lineaarisista tai haaroittuneista C₄...C₁₈-kar-

boksyylipoista, näiden anhydrideistä tai seoksista.

9. Patenttivaatimuksen 7 tai 8 mukainen jäähdytysaineeseos, t u n n e t t u siitä, että kak-siarvoisen karboksyylihappotähde on peräisin oksalihaposta, malonihaposta, dimetyy-limalonihaposta, meripihkahaposta, glutaarihaposta, adipiinihaposta, pimeliinihaposta, suberiinihaposta tai atselaniinihaposta, tai syklisestä anhydridistä kuten meripihkahappo-anhydridistä tai sen alkyylijohdannaisesta, tai trimellitiinianhydridistä.

5 10. Jonkin patenttivaatimuksen 7 - 9 mukainen jäähdytysaineeseos, t u n n e t t u siitä, että yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappojen moolisuhde seoksessa on 50 : 50...95 : 5.

11. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen jäähdytysaineeseos, t u n n e t t u siitä, että fluorattu hiilivetypohjainen jäähdytysneste on fluorihiilivety 134, fluorihiilivety 134a, fluorihiilivety 143, fluorihiilivety 143a, fluorihiilivety 152 tai fluorihiilivety 152a tai 15 fluorihiilivetyjen seos.

12. 2-etyyli-1,3-propandiolin kompleksiesterit, jotka sisältävät sen yksi- että kaksiemäksisten karboksyylihappojen tähteitä.

20 13. Patenttivaatimuksen 12 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että esterien yksiarvoiset karboksyylihappotähheet ovat peräisin lineaarista tai haaroittuneista C₄...C₁₈-karboksyylipoista, näiden anhydrideistä tai seoksista.

25 14. Patenttivaatimuksen 12 tai 13 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että esterien kaksiar-voiset karboksyylihappotähheet ovat peräisin oksalihaposta, malonihaposta, dimetyylimi-lonihaposta, meripihkahaposta, glutaarihaposta, adipiinihaposta, pimeliinihaposta, sube-riinihaposta tai atselaniinihaposta, tai syklisestä anhydridistä kuten meripihkahappoanhyd-ridistä tai sen alkyylijohdannaisesta, tai trimellitiinianhydridistä.

30 15. Jonkin patenttivaatimuksen 12 - 14 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että yksi- ja kaksiemäksisten karboksyylihappotähdeen moolisuhde esterissä on 50 : 50...95 : 5.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 12 - 15 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että ne ovat seoksessa jonkin toisen polyolin esterien ja/tai kompleksiesterien kanssa.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukaiset esterit, t u n n e t u t siitä, että ne ovat seoksessa
5 NPG:n tai ETHD:n esterien ja/tai kompleksiesterien kanssa.

18. Jonkin patenttivaatimuksen 12 - 17 mukaisen esterin käyttö voiteluaineiden perusöl-jynä.

11
14

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee jäähdytsaineeseosta, joka käsittää kloorittoman fluorihilivetypohjaisen jäähdytsaineen sekä siihen sekoittuneen, polyoliesteriä sisältävän voiteluaineen. Keksinnön mukaan polyoliesteri käsittää 2-etyyli-1,3-propandiolin esterin, jonka karboksylyihappotähde on peräisin lineaarisesta tai haaroittuneesta C₄...C₁₈-karboksylyihaposta tai tämän anhydridistä, tai se on peräisin lineaaristen tai haaroittuneiden C₄...C₁₈-karboksylyihappojen tai näiden anhydridien seoksesta. Keksintö koskee myös uusia 2-etyyli-1,3-propanadiolin kompleksiesteritä, jotka sisältävät sen yksi- että kaksiemäksisten karboksylyihappojen tähteitä. Uusilla estereillä on hyvä liukoisuus fluorihilivetyihin ja erinomaiset voiteluaineominaisuudet.